

⑫ 公開特許公報(A) 平3-9880

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月17日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24A 8120-5D
6715-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 情報記録媒体

⑯ 特 願 平1-143470

⑰ 出 願 平1(1989)6月6日

⑱ 発 明 者 針 谷 真 人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 井 手 由 紀 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 山 田 勝 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 岩 崎 博 子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 友 松 英 爾

明 細 書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に、下記一般式で示される四元化合物より成る記録層を設けたことを特徴とする相変化型情報記録媒体。

一般式



(但しXは周期律表第Ⅰb族元素から選ばれた元素、

Y₁は第Ⅲb族元素から選ばれた元素、

Y₂は第Ⅴb族元素から選ばれた元素、

Zは第Ⅵb族元素から選ばれた元素を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光による記録層の相変化を利用して情報の記録再生及び書き換えを行う為の相変化型光情報記録媒体に関する。

(従来技術)

電磁波特にレーザービームの照射により情報の記録・再生および消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質相間或いは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体が良く知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。その代表的な材料例として、US P 3,530,441に開示されているようにGe-Te, Ge-Te-Sb, Ge-Te-S, Ge-Se-S, Ge-Se-Sb, Ge-As-Se, In-Te, Se-Te, Se-As等所謂カルコゲン系合金材料が挙げられる。又、安定性、高速結晶化等の向上を目的にGe-Te系にAu(特開昭61-219692号)、Sn及びAu(特開昭61-270190号)、Pd(特開昭62-19490号)等を添加した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料(特開昭62-73438号)の提案等もなされている。しかしながら、その

いずれもが相変化型書換え可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足し得るものとはいえない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、くり返し性能の向上並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は従来技術における上記問題点を解消し高速消去、記録感度、消去感度の向上、記録部の安定性等の特性を全て満足する新規な相転移性四元化合物を用いたオーバーライト可能な相変化型情報記録媒体を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

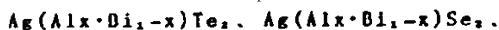
上記課題を解決するための本発明の構成は基板上に、下記一般式で示される四元化合物よりなる記録層を設けたことを特徴とする相変化型情報記録媒体に関する。

ため、感度の向上及び高速消去が可能となる。

本発明はこれら三元系化合物の有する各種物性の幅を四元素とすることにより大きく拡大することができるため現在相変化型光記録媒体が有する前記問題点を解消したものである。

又前記一般式の化合物の場合、成膜条件によっては従来の非晶質-結晶質間の相転移と同時に結晶質-結晶質間の相転移も可能である。

以上のような本発明の新規な相転移性四元化合物の具体的な例としては、



一般式

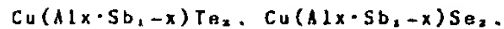


ここでXは周期律表第Ib族元素から選ばれた元素、 Y_I は第IIIb族元素から選ばれた元素、

又 Y_{II} は第Vb族元素から選ばれた元素、Zは第VIb族元素から選ばれた元素を表わす。

具体的にはXとしてはCu, Ag, Auが、 Y_I としてはAl, Ga, Inが、 Y_{II} としてはSb, Biが、ZとしてはSe, Teなどを挙げるができる。

本発明の記録層に用いられる前記一般式の四元化合物はX又は $(\text{Y}_I, \text{Y}_{II})$ 又はZの各々の元素比をかえることにより融点、結晶化温度、活性化エネルギー及びその光学定数等を任意に変化させることが可能である。すなわち本発明の基礎をなすIb IIIb VIb₂化合物、あるいはIb Vb VIb₂化合物は融点が約500~800℃前後にあり、又、そのエネルギーギャップも現在多く使用されている(GaAs)As系半導体レーザに対して効率的に吸収可能な範囲にある



等が挙げられる。

本発明で用いられる基板は通常、ガラス、石英、セラミックスあるいは樹脂であり、樹脂基板が成型性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレートのようなアクリル系樹脂が好ましい。又、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であっても良い。

本発明の光情報記録媒体を作るには所定の組

成比のターゲットを作製し、スパッター法による方法が好適である。又膜の組成ずれを補正するために必要に応じて単元素のチップを用いる場合もある。

こうして形成された記録層の厚さは通常300～1500Å、好ましくは500～1000Åである。なお記録層を非晶質状態にするか、或いは結晶状態にするかは蒸着時の基板温度によって決定され、常温の場合は非晶質状態となり、又材料にもよるが、100℃以上の場合（又は前記温度でのアニール後）は結晶状態となる。

本発明では記録層上に更に保護層を設けることができる。保護層の材料としては熱的に安定な窒化ケイ素等の窒化物；二酸化ケイ素、二酸化チタン等の酸化物等が使用される。好ましい材料としては SiO 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 等の金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN 等の窒化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC 等の炭化

物やダイヤモンド状カーボン或いはそれらの混合物が挙げられる。又、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。このような保護層は各種気相成膜法、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。なお、保護層の厚さは通常300～1,500Å、好ましくは約1,000Åである。形成法は記録層の場合と同様、通常スパッタ法が適用される。記録、再生及び消去に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等、種々のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーのビームが最適である。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例によって更に詳しく説明する。

実施例1

$\text{Ag}_{25}(\text{In}_{12.5}\text{Sb}_{12.5})\text{Te}_{10}$ の組成を

有するスパッタ用ターゲットを作製し、直径130mm、厚み1.2mmのガラス基板上にスパッタ法により1000Å厚の記録層を形成した後、保護膜として窒化ケイ素を1000Å厚同じくスパッタ法で形成した。

得られた記録層は非晶質であるため記録層の初期化（結晶化）をほどこした。記録層を形成する際、テストピースとしてスライドガラス上に同じ膜を形成しておき、この膜から本記録層の光学特性、熱的特性をそれぞれ分光光度計及びDSCにより測定した。

本記録層の融点は～620℃であり、結晶化温度は～130℃前後であった。又非晶質と初期化後（結晶化）の間の反射率変化は～18%程度であった（測定波長780nm）。

これらの値はInとSbの組成比をかえることによって変化することはもちろんである。このことは目的に応じて記録感度、消去感度及び記録の長寿命化をはかる為の自由度が広いことを示している。

次に初期化後の記録媒体を1800rpmの速度で回転させながらビーム径を1μmφ程度に絞った半導体レーザー光（発振波長λ=780nm）を照射することにより、記録、再生及び消去を行った。

なお、記録出力は記録最小パワー11mW、再生出力は2mW、消去出力は消去最小パワー5mWである。又この出力／消去条件で記録後、さらに2MHzでオーバーライト試験を行った。

その結果、初期記録のC/N比は52dBでオーバーライト後も51dBと殆ど変わらなかった。又この時の消去率は31dBであり消去残りが若干認められるが、充分使用可能な段階であることが確認された。又10,000回の記録、消去のくり返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど認められず、くり返し特性も良好であることが確認された。

以下、本発明の記録層を用いることにより記録感度及び消去感度は GeTe 、 Sb_2Te_3 系記録層に比較し大きく向上し、消去率、くり返

し特性も改良されていることが確認された。

実施例 2

Ag₂S (In₂Sb₂) Te₂の組成を有するターゲットを作製し、実施例 1 と同じ方法で光情報記録媒体を作製した。テストピースにより光学特性、熱特性をそれぞれ分光光度計及び DSC により測定した。反射率変化は蒸着後（非晶質）と初期化後（結晶質）（ $\lambda = 780\text{nm}$ ）で 18% 程度であり、融点は $\sim 620^\circ\text{C}$ 、結晶化温度は $\sim 160^\circ\text{C}$ 前後であった。

次に初期化後の記録媒体を 1800rpm の速度で回転させながらビーム径を $1\mu\text{m}\phi$ 程度に絞った半導体レーザー光（ $\lambda = 780\text{nm}$ ）を照射することにより記録、再生及び消去をおこなった。なお記録出力は記録最小パワー 11mW、再生出力は 2mW、消去出力は消去最小パワー 7mW であった。又この出力／消去条件で記録後さらに 2M Hz でオーバーライト実験を行った。

その結果初期記録の C/N 比は 52dB、オーバーライト後も 50dB と良好な値を示した。又この

次に本記録層のディスク特性を実施例 1、2 と同様に測定した。先ず記録媒体を 1800rpm の速度で回転させながらビーム径を $1\mu\text{m}\phi$ 程度に絞った半導体レーザー光（ $\lambda = 780\text{nm}$ ）を照射することにより、記録、再生及び消去を行った。なお記録出力は記録最小パワー 10mW、再生出力は 2mW、消去出力は消去最小パワー 5mW であった。又この出力／消去条件で記録後さらに 2M Hz でオーバーライトの実験を行った。

その結果初期記録の C/N 比 53dB、オーバーライト後も 51dB であった。一方この時の消去率は 32dB であった。

又 10,000 回の記録、消去の繰り返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんどみとめられなかった。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明で用いられる前記一般式の四元化合物は、その構成元素比を変化させることにより、その光学定数をはじめ、融点、結晶化点及び活性化エネルギーを広い範

時の消去率は 30dB であった。

又 10,000 回の記録、消去のくり返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど認められなかった。

以下本発明の記録層を用いることにより記録感度及び消去感度は GeTe, Sb₂Te₃ 系記録層に比較し大いに向上し、消去率、くり返し特性も改良されていることが確認された。

実施例 3

Ag₂S (In₂Sb₂) Te₂の組成を有するスパッタ用ターゲットを作製し、直径 130mm、厚さ 1.2mm のガラス基板上に実施例 1、2 と同じ方法により 1000Å 厚の記録層を設けた後、窒化シリコンを保護膜として 1000Å 厚形成した。そして初めにテストピースにより本記録層の光学特性及び熱特性を実施例 1、2 と同じく分光光度計及び DSC により測定した。反射率変化は蒸着後（非晶質）と初期化後（結晶質）（ $\lambda = 780\text{nm}$ ）で 20% 程度であった。又融点は $\sim 590^\circ\text{C}$ 、結晶化温度は $\sim 120^\circ\text{C}$ 前後であった。

四で任意に制御することが可能なため相変化型光メモリー用記録層材料として使用した時、記録感度、消去感度の向上、及び消去率の改良そして記録の長寿命化をはかることができる。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 友松 英 爾

